

# CONDENSATION INJECTION MOLDING METHOD FOR PRODUCING BOTTLE PREFORM OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND/OR COPOLYESTER THEREOF AND PREFORM THAT CAN BE PRODUCED BY THE METHOD

Patent number: JP8238643

Publication date: 1996-09-17

Inventor: BUERUNAA SHIYUTEIBARU; BUERUNAA KEEGI;  
YOAHIMU ENJINGAA; KURAUSU NOOTOHERUFUAA

Applicant: INVENTA AG

Classification:

- international: B29C45/00; C08G63/88; B29C45/00; C08G63/00;  
(IPC1-7): B29C45/00; B29B11/08; B29C49/06;  
B29K67/00

- european: B29C45/00B; C08G63/88

Application number: JP19960031776 19960220

Priority number(s): DE19951005680 19950220

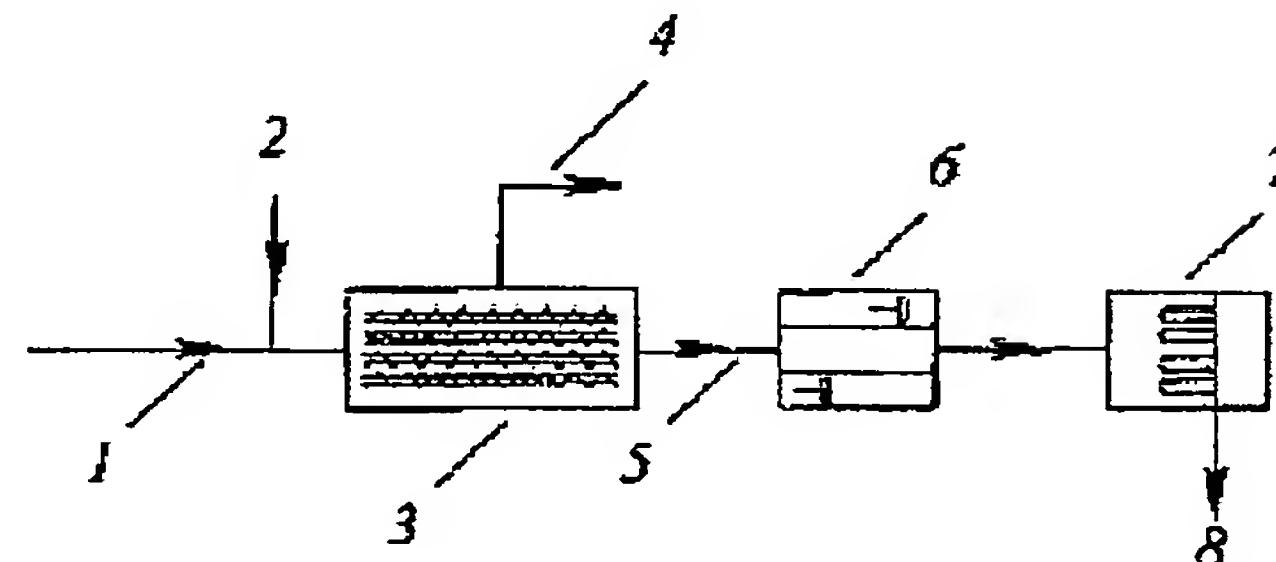
Also published as:

- EP0727303 (A2)
- US5656719 (A1)
- EP0727303 (A3)
- EP0727303 (B1)
- DE19505680 (C1)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP8238643

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a bottle preform exceptionally low in acetaldehyde content from a melt of polyethylene terephthalate and/or its copolyester while avoiding a time-consuming process stage in conventional technique. **SOLUTION:** In a condensation injection molding method for producing a bottle preform from a melt of polyethylene terephthalate and/or its copolyester, inert gas is arbitrarily injected in a continuous or partial stream of a polyester melt with intrinsic viscosity resulting from polycondensation of 0.5-0.75 dl/g. Thereafter, a process for reducing the content of acetaldehyde of the melt after melting to below 10 ppm at 285-260 deg.C under reduced pressure in a condensation reactor is performed for a stagnation time of 60 min and, immediately thereafter, the melt is guided to an injection molding apparatus to be processed into a preform.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## 全項目

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】特許公報(B2)  
(11)【特許番号】特許第3345250号(P3345250)  
(24)【登録日】平成14年8月30日(2002. 8. 30)  
(45)【発行日】平成14年11月18日(2002. 11. 18)  
(54)【発明の名称】ポリエチレンテレフタレートおよび／またはそのコポリエステルの溶融体からボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法  
(51)【国際特許分類第7版】

B29C 45/00  
B29B 11/08  
B29C 49/06  
// B29K 67:00

## 【F1】

B29C 45/00  
B29B 11/08  
B29C 49/06  
B29K 67:00

## 【請求項の数】10

## 【全頁数】8

(21)【出願番号】特願平8-31776  
(22)【出願日】平成8年2月20日(1996. 2. 20)  
(65)【公開番号】特開平8-238643  
(43)【公開日】平成8年9月17日(1996. 9. 17)  
【審査請求日】平成12年5月11日(2000. 5. 11)  
(31)【優先権主張番号】19505680-9  
(32)【優先日】平成7年2月20日(1995. 2. 20)  
(33)【優先権主張国】ドイツ(DE)  
(73)【特許権者】

【識別番号】391008696

【氏名又は名称】エムスーインヴェンタ アクチエンゲゼルシャフト  
【氏名又は名称原語表記】EMS-INVENTA AKTIENGESELLSCHAFT  
【住所又は居所】スイス国 チューリッヒ ゼルナウシュトラーセ 16  
(72)【発明者】  
【氏名】ヴェルナー・シュティバル  
【住所又は居所】スイス、ツェーハーー7203トリンミス、ザリートシュトラーセ20番  
(72)【発明者】  
【氏名】ヴェルナー・ケーギ  
【住所又は居所】スイス、ツェーハーー7013ドマト／エムス、ビア・ルデラ8番  
(72)【発明者】  
【氏名】ヨアヒム・エンジンガー  
【住所又は居所】スイス、ツェーハーー7430トゥージス、シュツツェンウェーク14番  
(72)【発明者】  
【氏名】クラウス・ノートヘルファー  
【住所又は居所】スイス、ツェーハーー7430トゥージス、カンポレノ1番  
(74)【代理人】  
【識別番号】100062144  
【弁理士】

【氏名又は名称】青山 葴 (外1名)

【審査官】滝口 尚良

(56)【参考文献】

【文献】特開 平2-269119(JP, A)  
【文献】特開 昭60-45133(JP, A)  
【文献】特開 平4-211424(JP, A)  
【文献】特開 昭57-39937(JP, A)  
【文献】特公 平6-86518(JP, B2)  
【文献】特表 平6-503606(JP, A)  
【文献】特表 平6-500133(JP, A)  
(58)【調査した分野】(Int. Cl. 7, DB名)

B29C 45/00 - 45/84

B29C 47/00 - 47/96

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリエチレンテレフタレートおよび／またはそのコポリエステルの溶融体からボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法であって、重縮合反応由来の極限粘度数0.5～0.75dl/gを有するポリエステル溶融体のアセトアルデヒド含量を溶融後縮合反応器中、285～260°Cの温度範囲、減圧下にて10ppm未満にし、極限粘度数を0.75～0.95dl/gにすることを滞留時間60分間未満で行い、その後すぐに該溶融体を射出成形装置に誘導し、プレフォームに加

エすることを特徴とする縮合射出成形法。

【請求項2】コポリエステルとして10モル%以下のコモノマーとのコポリエステルが用いられる、請求項1記載の方法。

【請求項3】コモノマーがラクトン、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコールからなる群から選択される、請求項2記載の方法。

【請求項4】温度を下降的に推移させる、請求項1記載の方法。

【請求項5】反応器中の滞留時間が40分間未満である、請求項1～4いずれかに記載の方法。

【請求項6】溶融後縮合反応器として少なくとも2つのスクリュー軸を有するスクリュー反応器を用いる、請求項1～5いずれかに記載の方法。

【請求項7】ダブル・ピストン・システムによって溶融体を射出成形装置に誘導する、請求項1～6いずれかに記載の方法。

【請求項8】減圧が1mbar未満に維持されている、請求項1～7いずれかに記載の方法。

【請求項9】重縮合反応由来のポリエステル溶融体の連続流または部分流に不活性ガスを注入し、その後該溶融体のアセトアルデヒド含量および極限粘度数をそれぞれ前記値にする請求項1～8いずれかに記載の方法。

【請求項10】不活性ガスとして超臨界状態の二酸化炭素、または窒素が注入される、請求項9に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエチレンテレフタレートおよび／またはそのコポリエステルのボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法(condensation injection molding process)およびこの方法により製造することのできるプレフォーム、特に食品業界で用いられているボトルを製造するためにポリエチレンテレフタレート(PET)および／またはそのコポリエステル(CoPET)溶融体からボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法、すなわち「インライン」法に関する。これらのボトルは飲料、好ましくは二酸化炭素を含む甘味飲料を特に入れるためのものである。

【0002】本発明はさらに、上記方法により製造することができ、特にアセトアルデヒド含量の低いプレフォームに関する。

### 【0003】

【従来の技術】ポリエステル飲料ボトルのアセトアルデヒド含有物は特に重要である。アセトアルデヒドは熱分解反応により少量作られる。食料の包装にポリエステルを用いる場合、特にポリエステルがボトル詰め用飲料に関係する場合、においや味が非常に強いアセトアルデヒドは味覚を著しく変えるため、わずかなアセトアルデヒドでも面倒である。新しく製造されて24時間後の密閉ポリエステルボトルのガス含有物中で測定されるアセトアルデヒド濃度3 μg/lがコカ・コーラ株式会社による最高許容限度と定められている(コカ・コーラ標準)。

【0004】従来技術によると、これらの要求に対処するためには、溶融相で最初に製造された原料ポリエステルの固相処理を経るルートをとることが必要である。

【0005】従来技術のこの状態は、エイ・フルスト(A. Furst)「エントガーゼン・バイ・デア・ポリコンデンゼイチオン(Entgasen bei der Polykondensation)」(重縮合経路での液化(Devolatilizing in the Course of Poly-Condensation))、pp. 187および192、VDI-ベルラーゲ(Verlag)GmbH、パブリ(publ.)、デュッセルドルフ、1992による記事における「エントガーゼン・バイム・ヘルステーレン・ウント・アウフベライテン・フォン・クンスツツッフェン(Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen)」(プラスチック材料の製造および過程の経路での液化(Devolatilizing in the Course of Producing and Processing Plastic Materials))に記載されている。固相を経る従来のルートは中粘度溶融体の粒状化、非晶質ポリエステル粒体の結晶化および固相重縮合の段階を含み、これによってボトル製造に適した高粘度を有しアセトアルデヒド含量の低い(約1ppm)粒体が得られる。

【0006】従来の方法ではポリエステルの熱含量が2度失われるという事実に加えて、固相処理は粘着性の問題のため注意を要し、費用がかかる。特に、標準(木モ)PETよりさらに強く粘着する傾向があり、ボトル製造に好ましいコポリエステルの結晶化は特別な方法と装置が必要である。EPO379684B1ではこの例が開示されており、ここでは2つの流動化装置が用いられる。しかしながら、結晶化装置よりさらに高温で運転される従来の固相重縮合反応器においてさえ、プラントの停止をもたらし得る粘着性に対する耐性はない。この問題を克服するための提案が、例えば、EPO269583B1およびWO94/17122でなされている。さらにEP0541674B1では、粒体の横断面を「ドッグ・ボーン(dog bone)」形とするが、これはこの方法で形作られた粒体本体は2、3のポイントで接触できるだけであるため、固体状態処理中に凝集する危険が減少するという考えに基づいている。

【0007】従って、上記方法に従うとボトル粒体(ボトルグレードチップ(bottle-grade chips))を製造することが可能である。その次にこれらの粒体をプレフォームまたはボトルの製造機に移すことが必要である。

【0008】ボトルグレード粒体からのボトルの製造は、例えば、クンスツツッフェ／プラスチックス(Kunststoffe/Plastics)3/83におけるエム・エス・メリリーニ(M. S. Merlini)による「インダストリーレ・フェアファーレン・ツア・ヘルステルンク・ビオリーンチエルテル・ホールケルペル(Industrielle Verfahren zur Herstellung biorientierter Hohlkörper)」(2軸延伸中空体の工業的製造方法(Industrial Processes for Producing Bi-Oriented Hollow Bodies))、pp.17～20に記載されているように2段階で起こる。固相後縮合ポリエステル(the solid-phase post-condensed polyester)粒体は運搬中に水分を再び吸収するため、第1段階で乾燥させ、射出成形機の押出機中で溶融され、射出成形装置のキャビティに圧入される。これによりその後ボトルとなるプレフォームが得られる。第2段階ではそのプレフォームは約100°Cでストレッチャー成形され、プローアップ中2軸(軸方向および半径方向に)延伸される。それは完成したボトルが必要とされる使用特性を得るためにある。これらの2つの段階はたいてい全く別々に行われ、プレフォームは完全に冷却される。

【0009】射出成形押出機において粒体を溶融する間、攪拌操作や高温のためポリエステル中のアセトアルデヒド含量は増加する。これは、特定の熱分解が起こり、これに従いアセトアルデヒドの新しい形成が起こるためである。押出機や射出成形ユニットを最適に調整しても、このアセトアルデヒドの新たな形成によりアセトアルデヒド含量は約5ppm増加し、ボトルグレード粒体の初期値(約1ppm)と合わせると、プレフォーム中のアセトアルデヒド含量は約6ppmになる。プレフォーム中のアセトアルデヒド含量と完成したボトル中のアセトアルデヒド濃度との間には、ほぼ比例関係が成り立つ。1.5リットルの使い捨て式ボトル(重量約48g)については、以下の経験則が適用されている: 完成したボトル中のアセトアルデヒド濃度(μg/lで表し、ボトルのそれぞれの含有物のガス体積に関係する)=0.3 × プレフォーム中のアセトアルデヒド含量(ppmで表し、ポリエステルの質量に関係する)。これは、アセトアルデヒド含量6ppmのプレフォームから製造されるボトルのアセトアルデヒド濃度は約1.8 μg/lであると予想できることを意味する。反対に見ると、コカ・コーラ許容量3 μg/lを越えないためには、プレフォーム中のアセトアルデヒド含量は10ppmを越えてはいけない。

【0010】最近では粒体の固相後縮合(solid phase post-condensation)に関し、この段階を簡単にするための努力がなされている。

【0011】EP0422282A1に記載された方法では芳香族テトラカルボン酸の二無水物、好ましくはピロメリト酸二無水物を計量し、PETまたはCoPETの溶融体に混入する。この方法により製造された粒体は、固相重縮合の間比較的低温に

おいても極限粘度数(I.V.)の非常に急速な増加を示す。このため、先の認識における固相反応器なしで行うことが可能となる。しかしながら、粒体はまだ結晶化して、乾燥しなければならず、さらに二無水物は副作用を伴う。副作用とは無水物基への付加反応の後解放される第2のカルボキシル基がその後の反応中に少なくとも部分的に枝分れをもたらすことであり、そのため射出成形中の溶融体の流れ特性が悪化する。

【0012】DE4309227A1に記載された方法では上述のように、低温であるため空気中で全ての固相反応を行なうことができる。この場合、通常より細かく粒状化され、拡散路がより短いか、または比表面積がより大きくなる結果、低温でも粘度が増加し、アセトアルデヒドの広範囲の除去が行われるため、工程温度を185～190°Cに低下させることが可能である。この方法はやっかいであり、従来の固相反応より明らかに時間がかかり、さらに空気中190°C(または225°C)以下にて14時間という適用条件下では粒体はすでに酸化的に攻撃されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アセトアルデヒド含量が例外的に低いプレフォームを製造することができ、従来技術では時間のかかる工程段階を回避することができる、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはそのコポリエステルの溶融体からのボトルプレフォームの新規製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはそのコポリエステルの溶融体からボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法であって、重縮合反応由来の極限粘度数0.5～0.75dl/gを有するポリエステル溶融体の連続流または部分流に不活性ガスを任意に注入し、その後該溶融体のアセトアルデヒド含量を溶融後縮合反応器中、285～260°Cの温度範囲、減圧下にて10ppm未満、好ましくは5ppm未満にし、極限粘度数を0.75～0.95dl/gにすることを滞留時間60分間未満で行い、その後すぐに該溶融体を射出成形装置に所望であれば運搬装置によって誘導し、プレフォームに加工することを特徴とする縮合射出成形法に関する。

【0015】従って、本発明はポリエチレンテレフタレートおよび/またはそのコポリエステルの溶融体からボトルプレフォームを製造するための縮合射出成形法、すなわちボトルプレフォームを製造するため、いわゆる「インライン」法を初めて利用できるようにするものである。本発明によれば、重縮合反応由来の極限粘度数0.5～0.75dl/gを有する溶融ポリエステル塊の連続流または部分流に不活性ガスを任意に注入し、その後その溶融体のアセトアルデヒド含量を溶融後縮合反応器中、285～260°Cの温度範囲、減圧下にて10ppm未満にし、60分間未満の滞留時間で極限粘度数を0.75～0.95dl/gにし、その後すぐに射出成形装置に誘導し、プレフォームに加工する。好ましい具体例としては、アセトアルデヒド含量を5ppm未満にすることができる。別の具体例としては、溶融体流を運搬装置により射出成形装置に誘導してもよい。運搬装置に関しては、ダブル・ピストン・システムをもつ装置が有益に用いられる。溶融後縮合反応器としては少なくとも2つのスクリュー軸を有するスクリュー後縮合反応器が好ましい。スクリュー回転数は、使用される押出機のタイプに依存しながら工程条件と調和させ、異なるようにすることもできる。

【0016】本発明の方法においては、最高10モル%、好ましくは2～5モル%のコモノマーとのコポリエステルを用い、コモノマーはラクトン、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコールからなる群から選択される。特に好ましいコモノマーはカプロラクトンである。

【0017】特別な具体例としては温度は285～260°Cの範囲で下降的に推移する。反応器中の滞留時間はたいてい60分間未満であり、反応時間は40分間未満が好ましい。反応器中の減圧は1mbar未満に維持されている。

【0018】含有アセトアルデヒドをさらに抽出するために、不活性ガス、例えば、超臨界状態(supercritical state)の二酸化炭素、または窒素を注入することもできる。

【0019】アセトアルデヒド含量最高10ppmのプレフォームを本発明の方法により製造することができる。

【0020】驚くことに本発明の方法により、すなわち粒体段階を回避することにより、プレフォームを直接的に射出成形することが可能となることを見いたした。本発明により製造されたこれらのプレフォームのアセトアルデヒド含量は10ppm未満であり、従ってコカ・コーラ標準と適合する。非常に簡単で直接的なこの製造方法はゴールへ迅速に誘導し、従って先に述べた従来技術による多数の長い工程段階を回避する。

【0021】本発明の方法を図面を参照しながら詳細に説明する。

【0022】図1は、溶融体からポリエステルボトルプレフォームへの本発明による直接的な製造工程を示す(固相を経る迂回はない)。符号は以下のことを示す:【0023】1:連続重縮合装置由来の、「標準」、すなわち繊維品質に相当する極限粘度数を有するポリエステル、好ましくはポリエチレンテレフタレートをベースとしたコポリエステルの溶融体流、2:溶融体流1への不活性ガスの任意の注入、3:最大範囲までアセトアルデヒドを除去しながら、極限粘度数を増大させるためのスクリュー後縮合反応器の連続的運転、4:揮発性反応生成物を除去するための減圧システムへの連結、5:ボトルグレードの極限粘度数および低アセトアルデヒド含量(約5ppmまたはそれ未満)の溶融体流、6:溶融体流5を連続的に取り出し、射出成形装置7を装填するための装置、例えば、ダブル・ピストン・システム、7:ボトルプレフォームのためのキャビティーを有する射出成形装置、8:ボトルプレフォーム(アセトアルデヒド含量10ppm未満)の取り出し、【0024】ポリエステル流1はポリエチレンテレフタレート(PET)および/またはコポリエステル(CoPET)、好ましくはPETをベースとしたものからなり、たいてい2～5モル%、最高10モル%の共成分(コモノマー)を含む。任意の適切な二官能性コモノマーが好ましく用い得る。しかしながら、ボトルのような用途のためには、イソフタル酸およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸(またはそれらのメチルエステル)ならびに1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコール、またはラクトン、特にカプロラクトンが好ましく用いられる。

【0025】溶融体1への不活性ガス(窒素、アルゴン、ヘリウムまたは二酸化炭素)の注入により、その後の反応器3での膨張の間、気泡形成のため液体表面(devolatilizing surface)は増加し、気相中の揮発性反応生成物の分圧は低下し、反応速度は上がる。二酸化炭素が超臨界状態であるような、すなわち温度が31°Cを越え、圧力が73.8bar(7.38MPa)を越える条件下で二酸化炭素を測量ポイントと反応器に入る膨張ポイントとの間の溶融体に注入すると、アセトアルデヒドを抽出する効果をさらに利用することが可能となる。この効果は、液体-溶融状態でのPETおよびCoPETの処理において新規であり、先には開示されていなかった。不活性ガスは、ポリエステルに対し1トン当たり約5m<sup>3</sup>標準の割合(5m<sup>3</sup>/t)で溶融体に好ましく注入される。

【0026】後縮合反応器3はプロセス・チャンバー(process chamber)において少なくとも2つのスクリュー軸を有することが好ましい。

【0027】これらのスクリューは互いに密接にかみ合い、同方向に回転することが好ましい。満足のいく自己清浄性および全ての溶融体の制御された軸方向の運搬はこれにより達成され、このことは狭い滞留時間範囲(spectrum)に相当する。プロセス・チャンバー全体において、減圧による満足のいく影響を受け易いことも重要であり、これは適切な反応器デザインにより達成できる。液化コネクター(devolatilizing connector)での減圧は好ましくは1mbar abs未満であるべきである。さらに、迅速な反応および広範囲でのアセトアルデヒド除去は多量の表面回復(a large amount of surface restoration)により達成されるが、これは強すぎる攪拌操作による熱的ダメージを防止するために穏やかに起こらなければならない。最適値は適切に選択されたスクリュー回転数である。反応器中における溶融体の平均滞留時間は60分間未満、好ましくは40分間未満である。この滞留時間に適合させるために、小さなスクリューピッチおよび/または一条ま

たは二条ねじスクリューが選択される。好ましくは260~285°Cの範囲内にある温度は、重縮合およびアセトアルデヒド含量の挙動にも大きな影響を与える。高温は迅速な重縮合(粘度発生)によく適し、低温は低アセトアルデヒド含量によく適する、すなわち熱的ダメージにより作られるアセトアルデヒドの新しい生成が最小化する。このため、反応器中では好ましい温度範囲内で温度下降的に変化させることが有益である。

【0028】反応器3の適切なタイプは、効果的な減圧液化装置(vacuum devolatilization)を有する2軸または多軸スクリュー押出反応器であり、例えば、ウェルナー(Werner)およびフライデラー(Pfleiderer)のZRシリーズ、またはベルストルフ(Berstorff)のMSEシリーズが挙げられる。

【0029】出現した溶融体の5ppm未満というアセトアルデヒド濃度は適切な反応器および最適な工程条件により達成することができ、その結果、射出成形キャビティへの行程においての新たな生成が最高5ppmであれば、アセトアルデヒド含量10ppm未満のプレフォームが生成される。従ってこのプレフォームはその後飲料を充填するのに適している。本発明の方法では、激しい攪拌操作を伴う再溶融行程を省略するため、従来の方法と比較してアセトアルデヒドの新しい生成はずつと少ない。従来技術では、反応器の下流において、アセトアルデヒド含量が溶融処理にとてはかなり低い約5ppm以下のものは今までに得られておらず新規である。従来技術によれば、非晶質(固相において処理していない)粒体のアセトアルデヒド含量は約35~70ppmであり、最も良い場合でさえ反応器出口で直接測定されたアセトアルデヒド値は10ppmを越えることが今までに(例えば、DE4309227A1)報告されている。

【0030】装置6は、反応器3を出た溶融体が連続的に移され、その後射出成形サイクルにおける定期的な方法で射出成形装置7に供給されるように、他の2つの主装置に適合させてデザインされなければならない。これに適切なのはダブル・ピストン・システムである。

【0031】最後に、射出成形装置7は、商業的に入手できるボトルグレード粒体から始める既知の射出成形システムと基本的な部品が同じ同様のタイプである。

【0032】本発明による方法の特に有利な具体例としては、図2に概略的に示されているように、処理能力の高い従来の重縮合プラントからの繊維用途のためのポリエステル部分流の使用である。9は大容量の連続ポリエステルプラントの最終反応器を示し、例えば、「繊維」用I.V.値、すなわち0.5~0.75dl/gの値を有するポリエチレンテレフタレート(PET)を製造する。10は、最終反応器9を出たPET溶融体流を示し、この地点ではまだ顔料はない。部分流11(一般に多い)は、繊維用途、すなわちファイバーまたはフィラメントの製造のために全流10から枝分かれする。この溶融体流は紡糸の前に、例えば、DE4039857C2で開示された方法により、さらにマット化されなければならない。その後、部分流1は、プレフォーム製造のための本発明による方法に供される。しかしながら、CoPETはPETよりもプレフォームに好ましく用いられるため、DE4429524.3記載の方法に従い部分PET流にコモノマーを添加すること12により、この部分PET流をプレフォーム製造に有利な特性を有するCoPET溶融体に替える有利な機会が提供される。一体化したこの全ての概念により、的確な方法で最も直接的に効率よくボトルプレフォームを製造することが可能となる。また、エネルギー、投資および移送距離を節約することが可能となる。

【0033】さらに有利な具体的な態様としては、反応器3を連続的に出た溶融体を押し出し、プレフォーム円筒部の内部および外部直徑を有するチューブを形成し、それをチューブセグメントに分割し、その後そのセグメントに底とねじ山を形成する。この態様の利点は、反応器3の後の溶融体の滞留時間がずっと短いということである。

【0034】後述の模範的具体例において、最終的なポリエステル特性を以下の方法により測定した:・極限粘度数は、等重量のフェノールおよび1,1',2,2'-テトラクロロエタン混合溶剤中の相対溶液粘度R.V.を測定することにより測定した。ポリエステル濃度Cは0.5g/dl、測定温度は20°Cであった。I.V.への変換は以下のフギン(Huggins)方程式:【数1】

$$I.V. = \frac{\sqrt{1+4K_H(R.V.-1)} - 1}{2K_H \cdot C} = \frac{\sqrt{1+1.4(R.V.-1)} - 1}{0.35} \text{ (dl/g)}$$

(式中、 $K_H = 0.35$ )により行った。

【0035】・アセトアルデヒド含量(遊離形態で存在する物理的結合アセトアルデヒドを意味する)を測定するために、最初にポリエステル材料を液体窒素中で冷却し、その後液体窒素を添加して粉碎した。0.25~1.0mmの篩画分1.0gを窒素で灌いだ15mlガラスバイアルに秤量し、そのバイアルを隔膜およびアルミニウムキャップで封止し、その後140°Cで1.5時間維持した。室温まで冷却した後、ヘッドスペース装置(head space device)を有するガスクロマトグラフによりバイアルの気相中のアセトアルデヒド含量を測定し、試料重量に換算した。

【0036】

【実施例】

実施例1~16ベルナー・アンド・フライデラー(Werner & Pfleiderer)のZR80タイプの溶融後縮合反応器中でこれらのテストを行った。この反応器は、同方向に変向し互いにかみ合う2つの一条ねじスクリューおよび全長にわたる減圧チェンバーを有する。ベースとなる商業的に入手できる繊維PET粒体(マイクローダル(micro-dull))のI.V.値は0.673dl/gであった。これらを乾燥させ、一条スクリュー押出機中で溶融させた。ZR80に供給された溶融体の極限粘度数は0.647dl/gであった。工程パラメータを変化させ、様々な実施例で最適化した。これらの組み合わせを表1に示す。減圧を0.5mbarで一定に維持した。処理した溶融体をギアポンプで取り出し、粒状化した。非晶質粒体サンプルを分析することにより生成物の品質を測定した。

【0037】最初の4つの実施例では、既知の最終反応器と比較して比較的標準的な条件を採用した。すなわち、温度を285°C以下、スクリュー回転数を比較的低くした。実施例1では、アセトアルデヒド含量がまだ約30ppmといういつもの量であったが、実施例2~4では回転数を上げることおよび/または滞留時間を増やすことにより、明らかに低い値をとることができた。しかしながら、11ppmに停滞していた。実施例3および4での極限粘度数はボトルとしての使用に適切な正しい範囲内にあった。

【0038】実施例5~10では、滞留時間を一定に33分間とし、一方で温度レベルを低くし、他方では回転数を上げた。このことにより予期せぬ驚くべき結果が得られた:実施例5では、実施例2と比較して、アセトアルデヒド含量はさらに高かった(予想に反して)が、さらに回転数を上げるとアセトアルデヒド含量は4ppmおよびそれ未満へと低くなり、すばらしく改良された。固相処理なしでポリエステルボトルを得ることが可能であるとは今まで誰も想えていなかつたため、非晶質粒体においてこのようにアセトアルデヒド値が低い報告はない。スクリュー回転数を上げ、穏やかな方法で適切に表面回復させると、アセトアルデヒドを非常に効果的に除去することが明らかに可能である。温度のガイダンス(guidance)の効果も明らかである:驚くことに、同じ最終温度において、下降する(同じ最終粘度において)温度分布は、上昇分布よりアセトアルデヒド値を低下させる傾向がある。

【0039】実施例11~16では、極限粘度数のため滞留時間を52分間に増やしたところ、錯体相互関係(complex interrelationships)が明らかになった:上昇温度分布(実施例11~13)では、スクリュー回転数の効果は先の実施例と逆になった。従って、アセトアルデヒド含量は回転数が上がると増大した。下降温度分布では、回転数が低いとアセトアルデヒド含量は予想外に高いが、回転数が高いと突然4.2ppmに改善された。従って、実施例16の溶融体は、アセトアルデヒド値を低下させる傾向がある。

ルデヒド含量および極限粘度数の見地から、プレフォーム製造に適していた。

【0040】

【表1】

Z R - 8 0 工程パラメーターおよび粒体品質

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
入口溶融温度 [°C]	283	283	283	283	265	265	265	275	275	275	265	265	275	275	275	275
温度 Z R 8 0 [°C]	285	285	285	285	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
平均滞留時間 [分]	33	33	52	52	33	33	33	33	33	33	52	52	52	52	52	52
スクリュー回転数 [分 <sup>-1</sup> ]	8	12	8	12	12	18	24	12	18	24	12	18	24	12	18	24
極限粘度数 [dL/g]	0,758	0,783	0,837	0,850	0,745	0,758	0,764	0,743	0,758	0,761	0,781	0,805	0,805	0,800	0,817	0,826
アセトアルデヒド含量 [ppm]	31	12	11	11	17	4,0	3,8	4,6	4,0	3,7	4,0	12	12	26	17	4,2

【0041】実施例17～21ベルストルフ(Berstorff)のMSE40Rx12Dタイプの多軸スクリュー押出機でこの一連のテストを行った。工程チャンバー中、この装置は同方向に回転し、互いに密接にかみ合っている10の回転スクリュー軸(turning screw shaft)を有し、それらは中央軸により駆動される遊星歯車装置の両側に設置されている。入口側の遊星歯車装置の上流で溶融体に不活性ガスを注入してもよい。

【0042】ベースは、コモノマーとしてのε-カプロラクトン4モル%を有する顔料のない非晶質CoPETであった。さらに、配合物としてはSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>156ppm、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>63ppmおよびCo(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O85ppmがあった。結晶化させ、乾燥させた後、これらの粒体のI.V.値は0.589dL/gであり、MSEに入る前、溶融後の値は0.581dL/gであった。

【0043】工程条件を最適化することによって、アセトアルデヒド含量をどのようにして10ppm未満に減少させることができるかを表2に示す(MSE後の非晶質粒体を測定)。実施例では、最大限の可能性を十分に調査するには至らなかつた。窒素の助け(比率4m<sup>3</sup>/t)によるMSE中の大きな自由表面(the large freesurface)のため、ボトル粘度を達成するのに必要とされる滞留時間を15分間に短縮することができた。アセトアルデヒド含量についての高スクリュー回転数の影響が明らかになった。最適値を越えた過度の攪拌操作のため、熱的ダメージが起こる(実施例17および19)。

【0044】

【表2】

M S E 工程パラメーターおよび粒体品質

実施例	17	18	19	20	21
温度 [°C]	275	277	275	275	260
減圧 [mbar]	0,5	1,0	0,1	0,1	0,1
平均滞留時間 [分]	15	15	15	15	15
中央軸回転数 [分 <sup>-1</sup> ]	40	30	39	21	21
スクリュー回転数 [分 <sup>-1</sup> ]	73,6	55,2	71,8	38,6	38,6
窒素 [有／無]	有	無	有	有	有
極限粘度数 [dL/g]	0,886	0,756	0,847	0,834	0,819
アセトアルデヒド含量 [ppm]	31	15	30	11	8,4

【0045】

【発明の効果】本発明により、アセトアルデヒド含量が例外的に低いプレフォームを製造することができ、従来技術では時間のかかる工程段階を回避することができる。

【図面の簡単な説明】

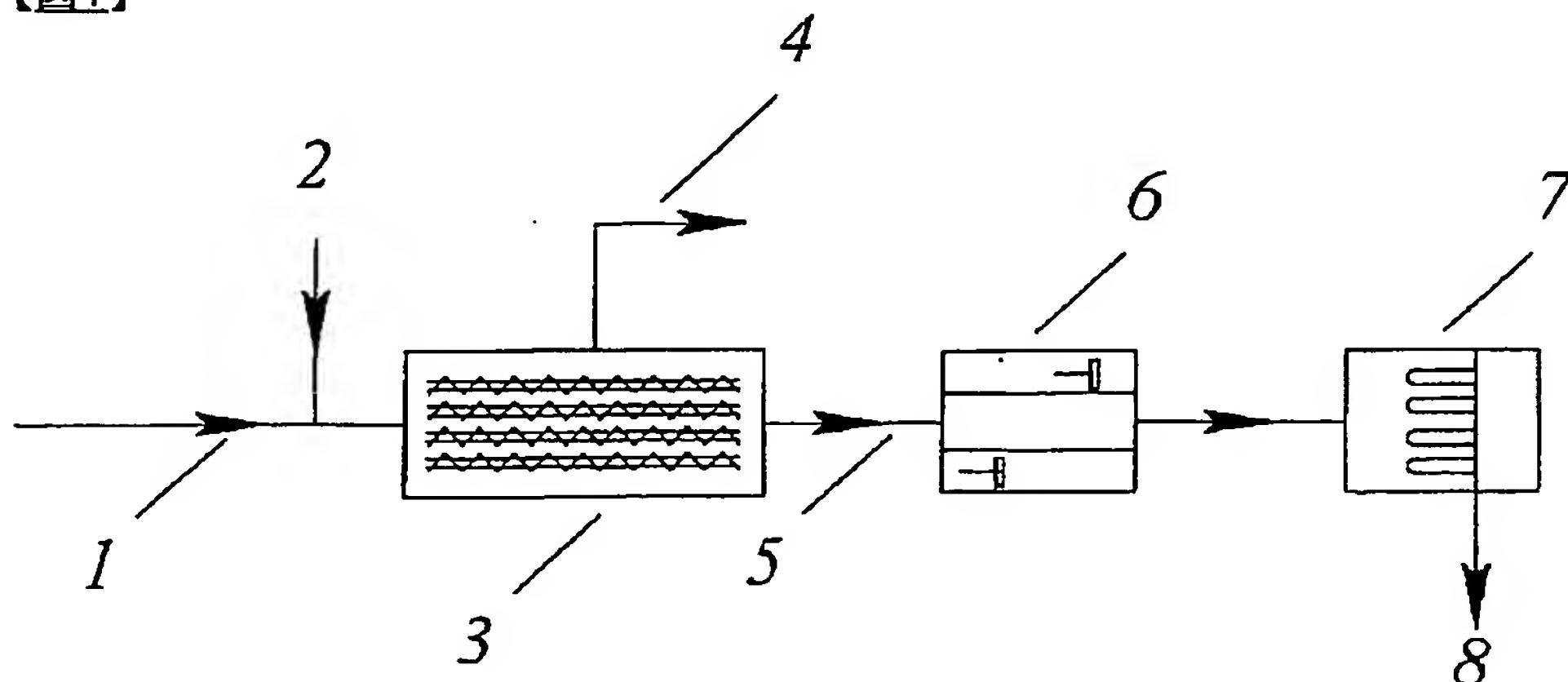
【図1】本発明による、溶融体からのポリエステルポトルプレフォームの製造工程を示す。

【図2】連続重縮合装置からの本発明の製造工程を示す。

【符号の説明】

1:溶融体流、2:不活性ガスの注入、3:後縮合反応器、4:減圧系への連結、5:ボトル極限粘度数を有し、アセトアルデヒド含量の低い溶融体流、6:溶融体流5を取り出し、射出成形装置7に供給するための装置、7:射出成形装置、8:ボトルプレフォームの取り出し、9:連続重縮合装置、10:全流、11:部分流、12:コモノマー添加

【図1】



【図2】

